

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-175456
(43)Date of publication of application : 30.07.1991

(51)Int.Cl. G03G 9/087

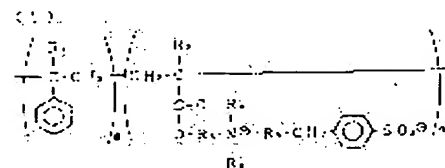
(21)Application number : 01-314325 (71)Applicant : FUJIKURA KASEI CO LTD
(22)Date of filing : 05.12.1989 (72)Inventor : MIZOGUCHI MASATAKA
YAMAMOTO HARUICHI

(54) PRODUCTION OF TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain the toner which is excellent in electrostatic charge characteristics, is free from fluctuation and is sharp in particle size distribution by using a specific quaternary ammonium salt-contg. copolymer.

CONSTITUTION: Coloring agent are dispersed in a polymerizable monomer in the presence of the quaternary ammonium salt-contg. copolymer expressed by formula I and the monomer is suspension polymerized in a suspension medium contg. an inorg. dispersant. In the formula 1, R1, R2 denote a hydrogen atom or methyl group; R3 denotes 1 to 3C alkylene group; R4 to R6 denotes 1 to 2C alkyl groups; m denotes 4 to 200 and n denotes 1 integer. The good electrostatic charge characteristic (positive charge characteristics) are imparted to the resulted toner and the toner which is substantially free from flocs and is sharp in the grain size distribution is easily produced in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)7月30日

G 03 G 9/087

7144-2H

G 03 G 9/08

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用トナーの製造方法

⑯ 特 願 平1-314325

⑰ 出 願 平1(1989)12月5日

⑱ 発 明 者 溝 口 正 孝 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

⑲ 発 明 者 山 本 晴 一 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

⑳ 出 願 人 藤倉化成株式会社 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号

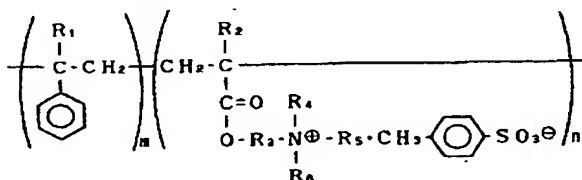
明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式



〔式中、 R_1 、 R_2 は水素原子またはメチル基、 R_3 は炭素原子数1～3個のアルキレン基、 R_4 、 R_5 、 R_6 は炭素原子数1～2個のアルキル基、 m は4～200で n は1の整数を表す〕

で示される第4級アンモニウム塩基含有共重合体の存在下重合性単量体に着色剤を分散し、次いで無機質系分散剤を含有する懸濁媒体中で懸濁重合することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

(2) 前記第4級アンモニウム塩基含有共重合体が、重量平均分子量2,000～20,000

の範囲である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(3) 前記第4級アンモニウム塩基含有共重合体が、前記重合性単量体100重量部当り0.1～10重量部の範囲の使用量である請求項1及び2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において、光導電性感光体表面に形成された静電荷像を現像するために用いられるトナーの製造方法に関する。

〔従来の技術及びその問題点〕

従来、静電荷像を現像する際に用いられるトナーの製造方法としては、結着剤樹脂、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体及びその他の添加剤を予備混合した後、熔融混練、粉碎、分級の各工程を経て、所望の粒子径範囲のトナーとして取り出すのが一般的である。

しかるに、この方法においては、予備混合、熔融混練、粉碎、分級等、多くの工程とそのための装置を必要とするので、トナーの製造コストを上

界させる他収率が低いといった問題点がある。また、着色剤、電荷制御剤、場合によって加えられる磁性粉体及びその他添加剤（以下、「トナー特性付与剤」と称する）等の成分が、結着剤樹脂に対して良好な相溶性を示さないため、熔融混練工程で十分に均一混合させることが難しく、トナーの帯電特性に悪影響を及ぼすといった問題点があり、さらにまた、得られるトナー粒子は粉砕法によるため、その形状は不定形で、トナーの流動性を低下させ、複写機内で厚膜帯電を行う際の攪拌により過粉砕され易く、その結果生じる微細粉が複写画像にカブリ現象を発生させるという問題点もある。

上記従来法における問題点を改善するための方法として、結着剤樹脂を構成する重合性単量体中にトナー特性付与剤を分散含有せしめ、これを懸濁重合法、乳化重合法などで重合して直接静電荷像現像用トナーを製造する方法が提案されており、例えば、特開昭64-50060号公報には、電荷制御剤をトナー粒子中に均一分散させる方法として、該電荷制御剤を湿式粉砕によって微細化し、これを結着剤樹脂の構成成分である重合性単量体

一性の高いものであるが、基本的には重合性単量体に相溶性を示さない電荷制御剤が用いられているため、該電荷制御剤を微細化したとしても懸濁重合時に凝集等が発生し、ポリマー粒子中に均一に包含させることができず、トナー粒子相互間における電荷制御剤の含有量、分布状態等を完全に均一にすることが難しく、その結果得られるトナーの帯電特性等にも不均一が生じ易いという問題点がある。

また、特公昭63-45101号公報の方法においては、希酸処理によって分散剤である正リン酸塩の除去は可能であるが、アニオン性界面活性剤がトナー粒子表面に吸着しており、洗浄工程によってもこれを完全に除去するのが難しく、得られるトナーの耐吸湿特性の改善効果が小さいという問題点があり、また、界面活性剤の使用によって所望粒径以外の微細粒子が生成し易く、この微細粒子がトナー特性に悪影響を及ぼすことがあるので、場合によっては分級工程が必要となる等の問題点がある。

さらにまた、通常の懸濁重合においては、水性高分子を懸濁安定剤として使用するのが一般的

中に分散させ、次いで懸濁重合をおこなって直接トナー粒子を製造する方法が開示され、また、特公昭63-45101号公報には、懸濁重合の際に用いられる分散剤がトナー粒子中に残留し、該トナーの耐吸湿特性を低下させるのを防止するための方法として、正リン酸塩よりなる分散剤とアニオン性界面活性剤を含有する水系分散媒中で、着色剤を分散せしめた重合性単量体を懸濁重合し、得られたトナー粒子を希酸処理して分散剤を除去する方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記特開昭64-50060号公報および特公昭63-45101号公報に開示された方法は、いずれも懸濁重合法によって直接静電荷像現像用トナーを製造することからなっているので、製造コストが低く、得られるトナー粒子は球状で流動性に優れている等の利点があるが、なお改善を要する問題点もいくつか包含されている。

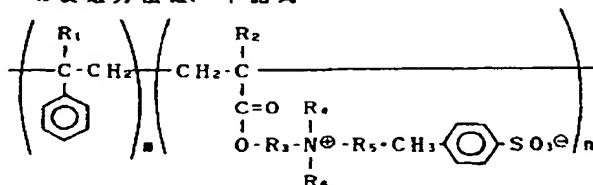
例えば、特開昭64-50060号公報に開示されている方法においては、微細化したアゾ系染料が電荷制御剤として用いられているので、トナー粒子中における電荷制御剤の分散状態はより均

であるが、この場合にも上記同様、該懸濁安定剤がポリマー粒子の耐吸湿特性に悪影響を及ぼし、微細粒子の発生も多く、粒子径の揃ったポリマー粒子を得るのが難しいという問題点も指摘されている。

本発明は、上記懸濁重合法における種々の問題点を解消すべく検討を行った結果、特定の構造をもった共重合体を用いることによって、得られるトナーに良好な帯電特性を付与し得ると同時に、粒径分布のシャープなトナー粒子を安定な懸濁重合系で容易に製造し得ることを見出して本発明を完成せしめたものである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明によって提供される静電荷像現像用トナーの製造方法は、下記式



〔式中、 R_1 、 R_2 は水素原子またはメチル基、 R_3 は炭素原子数1～3個のアルキレン基、 R_4 、

R_5 、 R_6 は炭素原子数1～2個のアルキル基、

m は4～200で n は1の整数を表す)

で示される第4級アンモニウム塩基含有共重合体の存在下重合性単量体に着色剤を分散し、次いで無機質系分散剤を含有する懸濁媒体中で懸濁重合することの特徴とするものである。

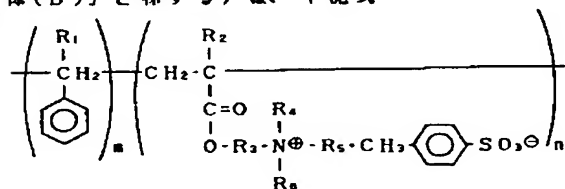
上記本発明方法において用いられる上記式で示される第4級アンモニウム塩基含有重合体は、トナー粒子中に完全な相溶状態で含有し、得られるトナーに良好な帯電特性(正帯電特性)を付与することができ、また、該共重合体は懸濁重合を行う際の重合系の安定化に寄与し、凝集物のほとんど無い粒径分布のシャープなトナーを容易に製造することができ、さらに該共重合体は着色剤および必要に応じて加えられる磁性粉体もしくはその他添加剤を重合性単量体中に均一分散せしめる際の分散剤としても作用するので、上記従来の懸濁重合法におけるがごとき水溶性高分子もしくは界面活性剤を使用する必要がなく、したがって耐吸湿特性に優れたトナーを得ることができる。

以下、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法についてさらに具体的に説明する。

レングリコールジ(メタ)アクリレート; トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのような多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類; ジビニルベンゼン等が挙げられ、これらの単量体を用いることにより結着剤樹脂に部分的に三次元架橋構造を形成させることができ、これによって得られるトナーの高温オフセット性、熱溶解特性等のトナー特性を改善することができる。

(B) 第4級アンモニウム塩基含有共重合体:

本発明方法において用いることのできる第4級アンモニウム塩基含有共重合体(以下、「共重合体(B)」と称する)は、下記式



(式中、 R_1 、 R_2 は水素原子またはメチル基、 R_3 は炭素原子数1～3個のアルキレン基、 R_4 、 R_5 、 R_6 は炭素原子数1～2個のアルキル基、 m は4～200で n は1の整数を表す)

で示される共重合体であり、該共重合体(B)は下

(A) 重合性単量体:

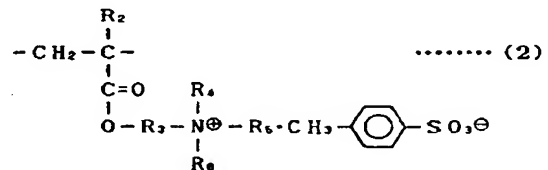
本発明方法において用いられる重合性単量体は、重合によってトナーの結着剤樹脂を構成する成分であり、その具体例としては、スチレン、*o*, *m*, *p*-スチレン等のスチレン類及びその誘導体類; メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチル等のアクリル酸エステル類等であり、これら重合性単量体はそれぞれ単独でまたは2種もしくはそれ以上組合わせて使用することができる。

また、これら重合性単量体には、架橋剤と称する他の単量体単位を少割合(好ましくは重合性単量体中3重量%以下)で混合して用いることもできる。用い得る他の単量体としては、共重合性不飽和基を1分子中に2個又はそれ以上有する化合物、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレンまたはジ-もしくはポリ-アルキ

記式(1)



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基である)で示される繰返し単位80.0～99.5モル%と、下記式(2)



(式中、 R_2 は水素原子またはメチル基、 R_3 は炭素原子数1～3個のアルキレン基、 R_4 、 R_5 、 R_6 は炭素原子数1～2個のアルキル基である)

で示される繰返し単位0.5～20.0モル%との共重合体である。

上記式(1)の単位はスチレン又は α -メチルスチレンあるいはこれら両者の組合せから誘導される繰返し単位であり、該単位は得られる共重合体

(B)を、トナー粒子中に良好に相溶させるための成分として重要であり、この単位が共重合体(B)中80モル%より少なくなると、トナー製造の際の懸濁重合において重合性単量体への溶解性が極端に悪化し、水溶性高分子的な挙動を示し、トナー成分の水への分散が不安定となりトナーの製造そのものが難しくなるという欠点が生じるようになる他、得られるトナー粒子自体の耐湿特性を悪化させる傾向がみられ、また、該単位が99.5モル%より多くなると、トナー粒子として必要な帯電特性を得るために重合性単量体との組成比を多くする必要が生じ、定着性へ悪影響をおよぼすようになる他、トナー製造時の懸濁重合における懸濁系の安定性、粒子径のコントロール、着色剤等の分散性に悪影響を及ぼすようになる。

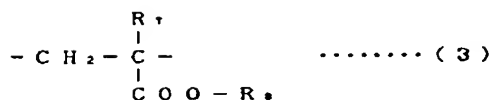
しかして、上記式(1)の繰返し単位は、共重合体(B)中、80.0~99.5モル%、好ましくは85.0~97.0モル%、さらに好ましくは90.0~95.0モル%を占めることができる。

また、上記式(1)の繰返し単位の一部を下記式(3)

は5.0~10.0モル%を占めることができる。

なお、式(2)の単位に誘導されるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジ(低級アルキル)アミノエチル(メタ)アクリレート；ジメチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドが好適である。

本発明方法において用いられる重合体(B)は、(a) スチレン及び/または α -メチルスチレンとジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートと必要に応じて(メタ)アクリル酸アルキルエステルを重合開始剤の存在下に共重合させ、生ずる共重合体をメチルスルホン酸アルキルエステル、エチルスルホン酸アルキルエステル、プロピルスルホン酸アルキルエステル、ペンゼンスルホン酸アルキルエステル、ナフタレンスルホン酸アルキルエステル、パラトルエンスルホン酸アルキルエステル(例えば、パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸



[式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 R_2 はアルキル基、好ましくはメチル、エチル、 n -もしくは i so-プロピル、 n -もしくは i so-ブチル、2-エチルヘキシル基である]

で示される(メタ)アクリル酸アルキルエステルから誘導される繰返し単位と代替することができる。このようにすることにより、共重合体(B)の結着剤樹脂中への相溶性をさらに高めることができる。しかし、この単位があまり多くなると得られるトナーの帯電特性が低下する傾向があるので、該共重合体(B)の20重量%以下、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10~15重量%とするのが好都合である。

一方、上記式(2)の単位は、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートから後述する方法で第4級化の工程を経て誘導される単位であり、該単位は共重合体(B)の0.5~20.0モル%、好ましくは3.0~15.0モル%、さらに好ましく

エチル、パラトルエンスルホン酸プロピルなど)等の4級化剤で第4級化するか、あるいは、

(b) ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを常法にしたがい予めアルキルハライド、例えばメチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライド、エチルブロマイド、プロピルクロライド、プロピルブロマイド、ブチルクロライド、ブチルブロマイド等で第4級アンモニウムハライドに変え、その第4級アンモニウムハライドと上記式(1)の単位であるスチレン及び/または α -メチルスチレンと必要により(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合させ、生ずる共重合体をパラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等と反応させることにより製造することができるが、上記第4級アンモニウムハライド残基が存在していてもよい。

等の方法で製造することができ、これらの方法の内、一般に前者(a)方法の方がハロゲン化水素の副生がなく好ましい。

上記共重合反応において用いることのできる重合開始剤としては、アゾ系開始剤、例えば2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス-（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス-（2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）、2-フェニルアゾ-（2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）等が挙げられ、これら重合開始剤は単量体混合物の合計量に基づいて通常 0.1～5.0 重量%の範囲で用いるのが好ましい。また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではないが、得られる重合体の重量平均分子量の制御が比較的容易であること、及び、次工程において得られる共重合体を前記4級化剤と反応させる操作が容易であること等の理由から、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、イソブチルケトン等の有機溶剤又はこれら有機溶剤とメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の

低級アルコールとの混合溶剤中で、単量体混合物を共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。

生成する共重合体と前記4級化剤との反応は、該共重合体の溶液に4級化剤を加え、60～95℃の温度に加熱することにより、本発明における共重合体(B)が得られる。4級化剤の使用量は、共重合体中に含まれるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート又はその第4級アンモニウムハライドの単位1モル当り、一般に0.8～1モル、好ましくは0.9～1モルの範囲内とすることができる。

以上のようにして得られる共重合体(B)は、2000～20,000の範囲内の重量平均分子量(以下、「Mw」と称する)を有するのが好ましく、5,000～15,000の範囲であるのが特に好ましい。その理由は、該共重合体のMwが2000より小さくなると4級塩の濃度に関係なく懸濁系の安定性を損なう傾向が生じ、所望の粒子径を得るのが困難となることがあり、これとは逆にMwが20,000より大きくなると懸濁系の安定性に問題は生じないが、4級塩の濃度と帯電

量の関係が不安定となり易く、粒子径も大きくなることがあるので好ましくない。

本発明の方法においては、上記共重合体(B)は、重合性単量体100重量部当り好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.1～5重量部の範囲内で配合される。該共重合体(B)の配合量が0.1重量部より少ないと、トナー製造時の懸濁重合の際に懸濁系が不安定となり、所望の粒子径が得られないのみならず、重合系が破壊されるという欠点が生じるようになるほか、得られるトナーに対して、必要とする良好な正帯電特性を付与するのが難しく、トナー粒子間に帯電量のバラツキが生じ定着画像が不鮮明となり、また、感光体汚れが激しくなる等の欠点が生じ易い。反対に10重量部より多くなると、懸濁重合時の懸濁系が不安定となり、乳化重合物の生成が多くなり所望の粒子径が得られなくなると同時に、帯電量についても安定性を欠くという欠点が生じるようになる他、得られるトナーに耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット発生、感光体汚れ等の欠点が生じ易くなる。

(C) 着色剤:

本発明方法において用いられる着色剤は特に制限されるものではなく、広い範囲から選ぶことができ、例えば、カーボンブラック、表面処理を施したグラフト化カーボンブラック、カルコオイルブルー(C.I. Nazoc Blue 3)、デュボンオイルレッド(C.I. No 26105)、マラカイトグリーンオキサレート(C.I. No 42000)、キノリンイエロー(C.I. No 47005)、ローズベンガル(C.I. No 45435)、ニグロシン染料(C.I. No 504158)、フタロシアニンブルー(C.I. No 74160)、ウルトラマリンブルー(C.I. No 77103)、ランプブラック(C.I. No 77266)等及びこれらの混合物を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに必要な割合で配合され、通常、重合性単量体100重量部当り1～20重量部程度、好ましくは2～7重量部の範囲内で使用される。

トナーの製造方法:

本発明におけるトナーの製造方法は、上述の重合性単量体(A)、共重合体(B)、着色剤(C)、および、適宜の重合開始剤の所望量を、ホモミキサもしくはホモジナイザー等の高速攪拌装置(1

0,000)にて充分に混合分散せしめ、かくして得られた混合分散体を、難水溶性無機質微粉体を分散剤として含有する水系分散媒中に攪拌下に懸濁せしめ、常法にしたがって懸濁重合することからなるものであり、重合反応終了後に適宜の後処理、例えば、生成した重合体粒子を含む系にブレンステッド酸を加え、難水溶性の無機質分散剤を除去した後、ろ過、デカンテーション、遠心分離等の適宜な方法で重合体粒子を回収し、乾燥することによりトナーとすることができる。

上記懸濁重合に際して用いることのできる重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス-(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化合物系重合開始剤が挙げられ、これら重合開始剤は、それぞれ単独で用いることもできるが、得られるトナーに所望の特性を付与するために2種類またはそれ以上の

重合開始剤を混合して用いることもできる。

また、懸濁重合をおこなう際に分散剤として用いることのできる難水溶性無機質粉体としては、第3リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト等を挙げることができる。なお、これら無機質粉体は一次粒子径が1 μ m以下のものを用いるのが好ましく、このような微小粒子径の無機質粉体を得るには、これら無機質粉体を含有する水分散液を弱酸で処理して可溶化した後、高速攪拌下に水分散液のPHを調整し、微小粒子として再析出させることによって得られ、このような微小粒子を含む水分散液は、そのまま懸濁重合の際の分散媒体として使用できる。

なお、本発明においては、上記に述べた重合性単量体(A)、共重合体(B)、着色剤(C)以外に、得られるトナーの特性改善の目的で、電子写真業界で慣用されている種々の添加剤を必要に応じて適宜加えることができる。例えば、耐オフセット性をさらに向上させる目的で、場合により離型性を具有する物質、例えば高級脂肪酸類又は高級脂肪酸の金属塩類、天然もしくは合成のワックス類、

高級脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物類、アルキレンビス脂肪酸アミド類、フッ素樹脂、シリコン樹脂等を配合することでもできる。その配合量は重合性単量体(A)100重量部当り一般に1~10重量部の範囲内とすることができ、また、一成分系トナーの場合には、上記重合性単量体を始めとする各成分と共に、磁性体粉末を用いることができる。用い得る磁性体粉末としては、例えばフェライト、マグネタイトを初めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンを銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または、二酸化クロム等をあげることができる。これらの磁性体は平均粒子径が0.1~1ミクロンの範囲内の微粉末の形でトナー粒子中に均一に分散され、その配合量は重合性単量体100重量部当り一般に20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

以上のようにして得られたトナーは、該トナー

粒子表面から懸濁媒体中の分散剤が除去されており、したがって、トナー粒子表面はもちろんその粒子の内部にも親水化の原因となる成分が存在せず、良好な電子写真特性を有するトナーを得ることができる。

(実施例)

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中の各成分の共重合比ないし混合比は特に断りのない限り重量部で示す。

共重合体(B)の合成

合成例-1

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2L反応容器にメタノール300g、トルエン100g、スチレン540g、ジメチルアミノエチルメタクリレート60g、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)12gを仕込み、攪拌、窒素導入下、70℃で10時間溶液重合をおこない、得られた重合体溶液を冷却し、これに更にトルエン150g、メタノール100g、パラトルエンスルホン酸メチル71gを加えた後、70℃で5時間、攪拌下に造粒を行い、噴霧乾燥して第4級アンモニウム塩基含有共重合体

を得た(Mw = 3,500)。

合成例-2

上記合成例-1と同様の反応容器にメタノール300g、トルエン100g、スチレン480g、ジメチルアミノエチルメタクリレート12.0g、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)6gを仕込み、攪拌、窒素導入下、65℃で12時間溶液重合後、得られた重合体溶液を冷却し、更にトルエン150g、メタノール100g、パラトルエンスルホン酸メチル113.7gを加え、80℃で5時間攪拌下に造塩を行い、噴霧乾燥して第4級アンモニウム塩基含有共重合体を得た(Mw = 9,700)。

合成例-3

上記合成例-2の2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)量を3gとした他は、合成例-2と同様の配合及び操作方法により、第4級アンモニウム塩基含有共重合体を得た(Mw = 12,300)。

合成例-4、5

スチレン、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEM)、重合開始剤としての2,2'-

2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	3
合成例-1の共重合体(B)	0.5
パラフィン155°F(日本精蠟社 製)	4
架橋剤(ジエチレングリコールジメ タクリレート)	1
カーボンブラック(三菱化成社製、 #40)	5

別に、イオン交換水1kg中に第3リン酸カルシウム20gを加え、ホモミキサーを用いて1000r.p.mで10分間攪拌して分散媒体を準備した。

上記の分散媒体中に、上記処方 of 重合性単量体混合物を加え、ディスパー型分散機を用い3500r.p.mの攪拌下、60℃で5時間懸濁重合して単量体混合物の重合を完了させ、重合反応終了後の反応生成物を冷却し、

脱水→硝酸で洗浄→水洗→脱水→乾燥の各工程を経てトナーを製造した。

以上のようにして得られたトナーについて下記の方法で評価し、その結果を後記表-2に示した。

アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、及び、パラトルエンスルホン酸メチル(PTS)を下記表-1の組成とした他は、上記合成例-1と同様にしてMwの異なる第4級アンモニウム塩基含有共重合体(B)を製造した。得られた共重合体(B)のMwを併せて表-1に示した。

表 - 1

成 分	合成例-4	合成例-5
スチレン	97	97
DMAEM	3	3
重合開始剤	4.5	0.2
PTS(※)	1.0モル	1.0モル
Mw	1,800	23,000

(※)PTS ; 配合量はDMAEMの1.0モル当りのモル比

実施例-1

下記処方にしたがい、各成分をアトライターを用いて混合して重合性単量体混合物を調製した。

スチレン	80
スクリル酸ブチル	20

評価方法

(1) 懸濁重合性:

重合時の安定性を評価するため、重合時の発泡、粒子の凝集状態、トナー粒子中のカーボンブラックの分散状態、洗浄、脱水、乾燥工程での処理のし易さ等を総合的に評価する。

(2) 粒度分布:

コールターカウンター(コールター社製)を用いてトナー粒子の平均粒子径及び分散度を測定する。なお分散度は次式によって算出する。

$$\text{分散度}(\%) = \frac{\text{標準偏差値}}{\text{平均粒径}(\mu\text{m})} \times 100$$

(3) 帯電性(初期帯電量及び帯電安定性):

トナー粒子と球状酸化鉄とを3:97の重量比で混合し、20℃×65%RHの雰囲気下で一定時間(1、2、3、10、60、180分間)摩擦帯電させた後、東芝ケミカル社製フローオフ粉体帯電量測定装置を用いて各摩擦帯電時間毎の帯電量($\mu\text{c/g}$)を測定し、1、2、3分間の摩擦帯電による初期帯電量によって帯電の立ち上がり特性を評価し、

10、60、180分間の摩擦帯電による帯電量の変動によって帯電安定性を評価する。

(4) 高湿度特性(帯電量残存率):

上記(3)の帯電性試験における180分間摩擦帯電後のトナー粒子(この時の帯電量を C_0 とする)を、35℃×85%RHの高湿度雰囲気下に14時間放置した後、前記同様に帯電量($\mu\text{c/g}$)を測定(この時の帯電量を C_1 とする)し、次式によって帯電量残存率を算出する。

$$\text{帯電量残存率(\%)} = \frac{C_1}{C_0} \times 100$$

実施例-2

下記処方にしたがい、上記実施例-1と同様にして重合性単量体混合物を調製した。

スチレン	80
アクリル酸-2-エチルヘキシル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	2
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1
合成例-2の共重合体(B)	2
低分子量ポリプロピレン(三洋化成	

カーボンブラック(三菱化成社製、

#44) 5

上記の重合性単量体混合物を、実施例-1と同様にしてトナーを製造し、同様に評価した。評価結果を後記表-2に示す。

実施例-4、5

実施例-1の重合性単量体混合物の処方において、合成例-1の共重合体(B)に代えて、合成例-4の共重合体(B)および合成例-5の共重合体(B)をそれぞれ用いた他は、実施例-1と同様に懸濁重合してトナーを製造し、得られたトナーについて同様に評価し、評価結果を後記表-2に示した。

なお、本比較例においては、合成例-4の共重合体(B)を用いたものを実施例-4、合成例-5の共重合体(B)を用いたものを実施例-5とした。

実施例-6

実施例-1の重合性単量体混合物の処方において、合成例-1の共重合体(B)の配合量を13部とした以外は同様に懸濁重合してトナーを製造した。得られたトナーについて同様に評価し、その結果を後記表-2に示した。

工業社製、ビスコール660P) 3

カヤセツレッド130(日本化薬
社製) 2

上記の重合性単量体混合物を、実施例-1と同様にして準備した分散媒中に加え、3000rpmの撹拌下、70℃で5時間懸濁重合し、得られた反応生成物を同様の工程で処理してトナーを製造し、同様に評価し、その結果を後記表-2に示す。

実施例-3

下記処方にしたがい、上記実施例-1と同様にして重合性単量体混合物を調製した。

スチレン	80
アクリル酸ブチル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	2
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1
合成例-3の共重合体(B)	3
低分子量ポリプロピレン(三洋化成 工業社製、ビスコール660P)	3
1,3-ブチレングリコールジメタ クリレート(架橋剤)	1

なお、本実施例の懸濁重合においては、乳化物が僅かに副生すると同時にカーボンブラックを含まない微細粒子も極少量発生したが、トナー粒子の帯電特性は比較的良好なものであった。

比較例-1

下記処方にしたがい、各成分をアトライターで混合して重合性単量体混合物を調整した。

スチレン	80
アクリル酸ブチル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	3
ニグロシン	3
パラフィン155°F(日本精糖社 製)	4
ジエチレングリコールジメタクリ レート(架橋剤)	1
カーボンブラック(三菱化成社製、 #40)	5

別に、イオン交換水1kg中に第3リン酸カルシウム20g、及び、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5gを加え、ホモミキサーを用いて10000rpmで10分間撹拌して分散媒を

準備し、この分散媒中に上記処方 of 重合性単量体混合物を加え、実施例-1と同様にディスパー型分散機を用い懸濁重合をおこないトナーを製造し、そして評価した。評価結果を後記表-2に示した。

比較例-2

下記処方にしたがい、各成分をアトライターで混合して重合性単量体混合物を調整した。

スチレン	80
アクリル酸-2-エチルヘキシル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	2
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1
合成例-2の共重合体(B)	2
低分子量ポリプロピレン(三洋化成 工業社製、ビスコール660P)	3
カヤセツレッド130(日本化薬 社製)	3

別に、イオン交換水1kg中にポリビニルアルコール(日本合成社製、ゴーセノールGH-23)3gを溶解し、これに上記処方の重合性単量体混合物を加え、3500rpmの撹拌下、70℃で5時間懸濁重合をおこなってトナーを製造し、実

施例-1同様に評価した。評価結果を後記表-2に示した。

(以下余白)

表 - 2

評価項目 例 No	懸濁重合性	粒度分布		帯電性：初期帯電量(μc/g)			帯電性：帯電安定性(μc/g)			高温特性
		平均粒径μ	分散度(%)	1分値	2分値	3分値	10分値	60分値	180分値	帯電残存率%
実施例-1	良好	9.5	20.8	16.2	17.6	18.0	18.5	20.1	21.3	95.8
実施例-2	良好	9.0	18.9	32.5	43.8	45.1	45.3	48.5	47.5	92.4
実施例-3	良好	10.2	21.5	25.8	30.2	31.8	32.3	35.6	36.2	92.6
実施例-4	分散系やや不安定	14.5	23.6	5.1	6.9	5.3	4.8	8.5	7.3	85.2
実施例-5	分散系やや不安定	18.5	24.8	4.8	5.5	5.1	5.5	5.8	6.2	87.0
実施例-6	乳化物を僅か含む	8.5	25.3	8.2	8.6	9.7	10.5	11.3	11.0	80.5
比較例-1	分散系不安定	15.3	30.5	6.1	6.3	7.1	7.8	8.2	8.3	87.3
比較例-2	乳化物を含む	7.8	33.0	3.2	3.5	3.1	3.5	6.3	5.8	70.6

〔発明の効果〕

本発明によって提供される静電荷像現像用トナーの製造方法は、上記特定の第4級アンモニウム塩基含有共重合体を用いることを最大の特徴としており、該共重合体の特異な作用によって、帯電特性に優れると共にバラツキが無く、かつ、粒子径分布のシャープなトナーを容易に製造することができ、また、界面活性剤を用いる必要が無いので耐吸湿特性に優れたトナーが得られる等、トナーの製造方法としてきわめて優れたものである。

特許出願人 藤倉化成株式会社